

PREPREG AND COPPER-CLAD LAMINATE

Patent Number: JP3084040
Publication date: 1991-04-09
Inventor(s): NISHIMURA KUNIO; others: 01
Applicant(s):: TEIJIN LTD
Requested Patent: ☐ JP3084040
Application Number: JP19890220237 19890829
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J5/24 ; B32B15/08 ; C08G59/14 ; C08G59/40 ; C08G73/06
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the title prepreg having low dielectric constant and low dielectric dissipation factor as well as heat resistance to soldering and useful for computer, etc., by impregnating a resin composition consisting of a specific aromatic alicyclic cyanate ester resin and epoxy resin into a substrate.

CONSTITUTION:A resin composition containing (A) an aromatic alicyclic cyanate ester resin expressed by the formula (R is H, 1-10C or halogen; (n) is 0-3) and (B) an epoxy resin obtained by reacting (i) glycidyl-etherified substance with (ii) bifunctional epoxy resin and (iii) bisphenol A is impregnated into an aromatic polyamide fiber used as a substrate to provide the objective prepreg. Furthermore, a glycidyl etherified substance of polycondensation product of (halogenated) bisphenol A and formaldehyde is used as the component (i) and only either one compound skeleton of bisphenol A, F and tetrabromobisphenol A is used as a skeleton of (ii) and either one of bisphenol A, F and tetrabromobisphenol A is used as the component (iii).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

[TOP](#)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-84040

⑤Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)4月9日
C 08 J 5/24	CFC	6639-4F	
B 32 B 15/08	105	7148-4F	
C 08 G 59/14	NHE	8416-4J	
59/40	NKA	8416-4J	
73/06	NTM	8830-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 プリブレグおよび銅張積層板

⑮特 願 平1-220237

⑯出 願 平1(1989)8月29日

⑰発明者 西村 邦夫 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

⑰発明者 平川 重 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内

⑱出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑲代理人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

アリアレグおよび銅張積層板

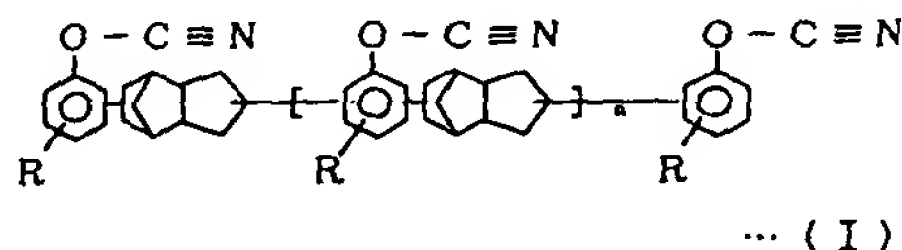
2. 特許請求の範囲

(I) 芳香族ポリアミド繊維を基材とし下記一般式(Ⅰ)で表わされる芳香族脂環族シアネートエステル樹脂と下記(Ⅱ)(Ⅲ)(Ⅳ)を反応させて得られるエポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が含浸されてなるアリアレグ。

(Ⅱ) ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物、およびハロゲン化ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のグリシジルエーテル化物

(Ⅲ) ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物骨格のみを骨格とする二官能エポキシ樹脂

(Ⅳ) ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる群から選ばれた少なくとも1種のビスフェノールA



(式中Rは水素原子、炭素数1ないし10のアルキル基あるいはハロゲン原子でありまたnは0～3の正の整数である)

(2) 上記芳香族ポリアミド繊維を基材とするアリアレグを所要枚数積層しさらに銅箔を重ねて加熱加圧により一体に成型してなることを特徴とする銅張積層板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は芳香族ポリアミド繊維を基材とし、誘

電率、誘電正接が従来の積層板より低くかつハンダ耐熱性に優れる銅張積層板およびその製造のためのプリプレグに関する。

(従来技術)

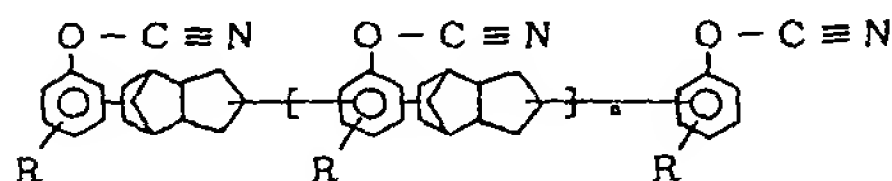
近年低誘電率、低誘電正接を特徴とする各種のシアネートエステル樹脂が開発され、従来のEガラスのみならずSガラスやDガラスあるいはクォーツなどの繊維との複合による低誘電率、低誘電正接基板の開発が行われている。一方芳香族ポリアミド繊維を用いる場合は、誘電率、誘電正接は充分に低下するものの吸水率の大きい芳香族ポリアミド繊維基板ではハンダ耐熱性が劣るという欠点があった。

特に従来のシアネートエステル樹脂ではそれ自身の吸水率が大きいためにハンダ耐熱性の向上は極めて困難であった。即ち従来芳香族ポリアミド繊維を基材とする銅張積層板では低誘電率、低誘電正接、ハンダ耐熱性をバランス良く両立させることは困難であった。

(本発明の目的)

群から選ばれた少なくとも1種の化合物骨格のみを骨格とする二官能エポキシ樹脂

(IV) ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる群から選ばれた少なくとも1種のビスフェノールA



…(I)

(式中Rは水素原子、炭素数1ないし10のアルキル基あるいはハロゲン原子でありまたnは0～3の正の整数である)

(2) 上記芳香族ポリアミド繊維を基材とするプリプレグを所要枚数積層しさらに銅箔を重ねて加熱加圧により一体に成型してなることを特徴とする銅張積層板。」

である。

本発明は芳香族ポリアミド繊維を基材とし低誘電率、低誘電正接でかつハンダ耐熱性を有するプリプレグおよび銅張積層板を提供せんとするものである。

(発明の構成)

すなわち本発明は、

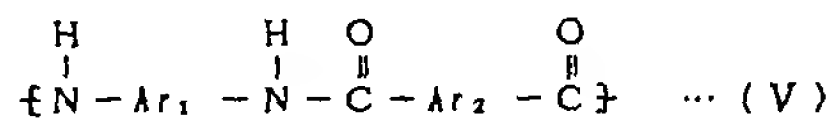
「(1) 芳香族ポリアミド繊維を基材とし下記一般式

(I) で表わされる芳香族脂環族シアネートエステル樹脂と下記(II)(III)(IV)を反応させて得られるエポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が含浸されてなるプリプレグ。

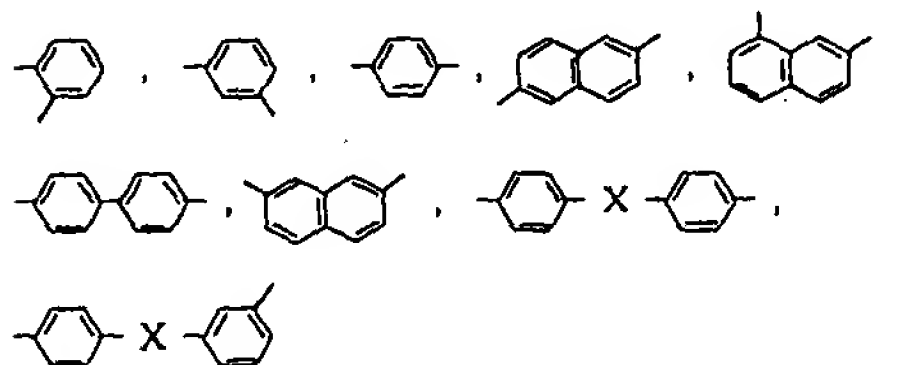
(II) ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物、およびハロゲン化ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のグリシジルエーテル化物

(III) ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる

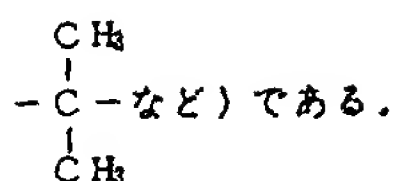
本発明において芳香族ポリアミド繊維とは下記反復単位(V)および/または(VI)式からなるものである。



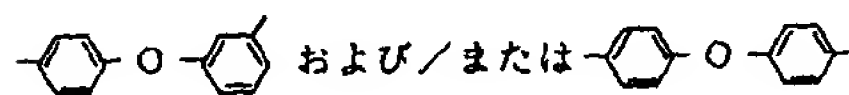
上記式中Ar₁, Ar₂, Ar₃は置換されたもしくは置換されない芳香環であって



(ただしXは-O-, -S-, -C(=O)-, -CH₂-,



Ar_1 , Ar_2 , Ar_3 の芳香環への置換基としては炭素原子数1ないし3のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基などである。上記反復単位(V)式において Ar_1 の15ないし30モル%が



等の直線あるいは平行軸結合の芳香族残基(ただし芳香族環に直接結合している水素原子の一部がハロゲン原子、メチル基、メトキシ基などで置換されていてもよい。)で構成される共重合物を十分に延伸し高度に分子配向させた高モジュラス全芳香族ポリアミド共重合体繊維および/または該繊維を砕いてフィブリル化させた短繊維が特に好ましい。

物性が低下する。短繊維を機械的剪断力によりフィブリル化させたパルプは製糸困難な繊度の短繊維まで得ることができ、特に紙は短繊維の分布状態をより向上させ地合を改良することができる。総じて樹脂組成物の含浸性が良好で均一な地合、性能の得られるのは紙である。

芳香族ポリアミド繊維紙は上述の芳香族ポリアミド繊維を水分散性樹脂バインダー等で抄造後、一對の金属カレンダーロールで熱圧加工を施し、さらに該バインダー樹脂を熱風などにより後硬化させることにより製造することを特徴とする。樹脂バインダーの芳香族ポリアミド繊維に対する付着量は5ないし30重量%、さらに好ましくは10ないし20重量%が良好である。5重量%未満の場合は芳香族ポリアミド繊維の固定効果が低いため紙強度が不足する。30重量%を超える場合は芳香族ポリアミド繊維間に樹脂バインダーが充填されるために繊維間への樹脂組成物の含浸性が減少する。また繊維表面への多量のバインダー付着が樹脂組成物と繊維との接着性を阻害するため銅張積層板

本発明の芳香族ポリアミド繊維の単糸強度は0.5ないし2デニールが好ましい。特に好ましくは0.7ないし1.8デニールである。0.5デニール未満では製糸技術上困難な点が多い(断糸、毛羽など)。一方2デニールを超えると機械的物性の点で実用的でなくなる。芳香族ポリアミド繊維は種々の形態をとることができる。例えば織物、長繊維不織布、短繊維不織布、紙などのシート形態としての基材であっても良くまた単に樹脂組成物中に分散されてなる短繊維形態としての基材であってもよい。

不織布や紙などの形態において芳香族ポリアミド繊維は短繊維あるいはフィブリル状パルプのいずれの形態でもよく、またこれらの任意の組合せからなる混合物であってもよい。短繊維の場合繊維長は1ないし60mmが好ましく、さらには2ないし50mmが好ましい。繊維長が1mm未満の時は得られる不織布や紙の機械的物性が低下し、また繊維長が60mmを超えると得られる不織布や紙中における短繊維の分布状態が不良となり、やはり機械的

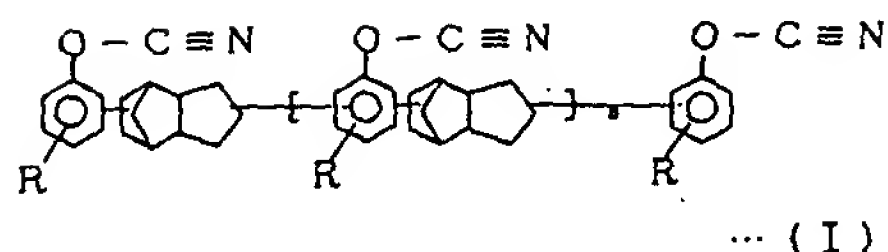
のピール強度が低下する。

水分散性樹脂バインダーとはエポキシ当量1000ないし7000のビスフェノールA型エポキシ樹脂あるいはハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂の炭素骨格にカルボキシル基を塩基性化合物で中和し自己乳化性を付与した水分散性エポキシ樹脂100重量部、またはカルボキシル基を有する共重合性ビニル化合物とエポキシ樹脂当量1000ないし7000のビスフェノールA型エポキシ樹脂あるいはハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂をエステル化反応させカルボキシル基を塩基性化合物で中和し自己乳化性を付与した水分散性エポキシ樹脂100重量部にメラミン樹脂などの架橋剤を5ないし50重量%配合させてなる樹脂組成物である。

さらに本発明においては目的を損なわない範囲で他の繊維、たとえばガラス繊維、炭素繊維、ポリエーテルケトン繊維、ポリエーテルエーテルケトン繊維、ポリエーテルイミド繊維、ポリイミド繊維、全芳香族ポリエーテル繊維、ポリフェニレ

ンサルファイド繊維、セラミック繊維などを混合してもよい。この場合の割合は40重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

本発明における芳香族脂環族シアネートエステル樹脂とは下記一般式(I)で表わされる芳香環、およびジシクロペンタジエンの脂環結合を特徴とする耐熱性樹脂である。上記式中のnは0~3の正の整数である。該樹脂は芳香環にシアネート結合を有するためナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛などの触媒の存在下で加熱することにより耐熱性の剛直なトリアジン環を形成する。このトリアジン環は上述のジシクロペンタジエンの脂環結合を介して三次元架橋結合構造を形成するため架橋物は低誘電率、低誘電正接なる特徴を有する。また従来のポリイミド樹脂や芳香族シアネートエステル樹脂に比べて吸水率が低いために吸水率の大きい芳香族ポリアミド繊維に対して優れたハンダ耐熱性を保持することができる。これらの触媒の該樹脂に対する添加量は50ないし500ppm、好ましくは100ないし400ppmである。



(式中Rは水素原子、炭素数1ないし10のアルキル基あるいはハロゲン原子でありまたnは0~3の正の整数である。)

本発明におけるエポキシ樹脂とは(I)ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物、およびハロゲン化ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種のグリシジルエーテル化物と(II)ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物骨格のみを骨格とする二官能エポキシ樹脂と(III)ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAよりなる群から選ばれた少なくとも1種の

ビスフェノールAとを反応させて得られたエポキシ樹脂である。このうちビスフェノールAあるいはブロム化ビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂およびテトラブロモビスフェノールAを、例えばジメチルイミダゾールのような触媒下で反応させて得られるエポキシ樹脂が特に良好である。

従来のシアネートエステル樹脂を芳香族ポリアミド繊維基布に含浸してなる銅張積層板では、誘電率や誘電正接は良好であったがハンダ耐熱性が極めて不良であった。本発明においてはこれを解決すべく鋭意検討した結果、前述の低吸水率の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂と上記エポキシ樹脂とを共用することにより初めて誘電率、誘電正接、ハンダ耐熱性がバランス良く極めて向上することを見出し本発明に至った。

上記芳香族脂環族シアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂との配合量比は重量比で90/10ないし40/60が良好である。さらに好ましくは80/20な

いし50/50が良好である。芳香族脂環族シアネートエステル樹脂が90重量%を越えるとハンダ耐熱性が低下する。またエポキシ樹脂が60重量%を越えると誘電率や誘電正接が上昇する。

また難燃性を向上させるにはハロゲン含有量、好ましくはブロム含有量が5ないし30重量%程度のハロゲン化芳香族脂環族シアネートエステル樹脂および/またはハロゲン化エポキシ樹脂とすることが好ましい。樹脂組成物中の全ハロゲン量は15ないし28重量%が好ましい。さらに好ましくは20ないし25重量%である。

本発明における樹脂組成物が従来にない良好なハンダ耐熱性を有するのは、シアネート基同士が反応して形成されるトリアジン環およびシアネート基と耐熱性ノボラック樹脂骨格を形成するエポキシ樹脂中のエポキシ基とが反応して形成される多くのオキサゾリン環およびエポキシ樹脂骨格中の多くの芳香環が適度にバランスよく立体配置された架橋構造をとるためと推定される。

本発明における樹脂組成物は速硬化触媒として

上記オクチル酸亜鉛やナフテン酸コバルトを含む有機過酸化物の単独、あるいは有機過酸化物と有機金属塩やアミンとの併用が効果的である。例えば第3級アミン類(トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、トリーn-ブチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミンなど)、イミダゾール類またはイミダゾリン類(2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-メチルイミダゾリンなど)、有機金属塩類(オクチル酸スズ、ナフテン酸亜鉛、アセチルアセトン鉄、アセチルアセトン銅、ステアリン酸金属塩、ブチルチタネート、アロピルアルミニウムなど)、塩化物(四塩化スズ、塩化鉄、塩化アルミニウムなど)、有機過酸化物(ジクミルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、ト-ブチルヒ

ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノールなどの単独あるいは混合溶剤を用いることができるが、アセトンやメチルエチルケトンなどのようなケトン類が良好である。

本発明のアリブレグは上記樹脂組成物を芳香族ポリアミド繊維基材に従来公知の方法で含浸乾燥させることにより製造することができる。さらに該アリブレグは従来公知の方法で所要枚数積層し、その表面に銅箔を重ねて加圧加熱により一体に成型することにより銅張積層板を製造することができる。

(発明の効果)

本発明のアリブレグは芳香族ポリアミド繊維を基材とし、特定の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂と特定のエポキシ樹脂とを含浸せしめたものであり、低誘電率で低誘電正接でありながら従来の欠点であったハンダ耐熱性を大きく改良することができた。該アリブレグを用いた銅張積層板はコンピュータや衛星通信などの高周波回路や高

ドロパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネイトなど)の単独あるいは併用が効果的である。さらに硬化物の性能を損なわない範囲内で例えば平滑剤、接着促進剤、難燃剤、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤など)、離型剤、メッキ活性剤、その他無機または有機の充填剤などを添加してもよい。特に無機難燃剤としては酸化アンチモンが良好であり、特に五酸化アンチモンはワニス分散性や安定性に優れ、かつ無電解メッキ中への溶出汚染がなく最も優れる。酸化アンチモンの配合量は樹脂組成物の全固形分対比0.2ないし10重量%の範囲が良好である。0.2重量%未満では難燃性に対する効果が少なく、10重量%を越えるとピール強度が低下する。

溶剤としては種々のものが使用できる。例えばアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N,N-

速通信分野に最適である。

(実施例)

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。実施例中に用いた測定法は下記の通りである。

[誘電率、誘電正接]

銅箔を除く絶縁体の厚みが1.6mmの銅張積層板からエッチング法により電極を形成したサンプルを作成し、これを20℃、65%RHで96時間調湿した。該サンプルの20℃、65%RHにおける1MHzでの誘電率と誘電正接とをJIS C6481の方法で誘電体損測定装置「TR-1100」(安藤電気機製)を用いて測定した。

[ハンダ耐熱性]

銅箔を除く絶縁体の厚みが1.6mmの銅張積層板をJIS C6481の方法で評価した。調湿は20℃、65%RHで96時間とし、ハンダ温度は260℃とした。

実施例1

坪量60 g/m²、厚み0.12mmの全芳香族ポリアミド繊維紙(テクノーラ[®]ペーパー:帝人機製)を

準備した。次にビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物(エポキシ当量208)80重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187)20重量部、およびテトラブロモビスフェノールA 30重量部をジメチルイミダゾール0.03重量部の存在下で反応させてエポキシ当量342のエポキシ樹脂Aを得た。次に芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部にエポキシ樹脂Aを20重量部配合し、さらにオクチル酸亜鉛0.024重量部を添加してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アブリゲを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

ロム化物(エポキシ当量235)80重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量187)20重量部、およびビスフェノールA 30重量部をジメチルイミダゾール0.03重量部の存在下で反応させてエポキシ当量364のエポキシ樹脂Bを得た。次に芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部、該エポキシ樹脂Bを20重量部、オクチル酸亜鉛0.024重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アブリゲを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

実施例2

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂60重量部、エポキシ樹脂A 40重量部、オクチル酸亜鉛0.018重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アブリゲを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次にビスフェノールAとホルムアルデヒドとの重縮合物のグリシジルエーテル化物のブ

比較例1

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂100重量部、オクチル酸亜鉛0.03重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アブリゲを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部にエポキシ樹脂C

(ビスフェノールA型ブロム化エポキシ樹脂(エポキシ当量480)) 20重量部、オクチル酸亜鉛0.024重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アリアレグを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40Kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

比較例3

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部、エポキシ樹脂D(フェノールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量287))20重量部、オクチル酸亜鉛0.024重

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アリアレグを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40Kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

比較例5

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部、エポキシ樹脂F(ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量360))20重量部、オクチル酸亜鉛0.024重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アリアレグを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175

量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アリアレグを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40Kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

比較例4

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次に実施例1と同様の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂80重量部、エポキシ樹脂E(ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂のブロム化物(エポキシ当量235))、オクチル酸亜鉛0.024重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

て、40Kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

比較例6

実施例1と同様の全芳香族ポリアミド繊維紙を準備した。次にビスフェノールA型シアネートエステル樹脂(芳香族形シアネートエステル樹脂)80重量部、エポキシ樹脂A20重量部、オクチル酸亜鉛0.024重量部を配合してワニスを作成した。該ワニスはメチルエチルケトンの40重量%溶液として作成した。

該ワニスを上述の芳香族ポリアミド繊維紙に含浸し150℃で10分間乾燥した。次に該アリアレグを16枚重ねてその両面に10Zの銅箔を重ねて175℃、40Kg/cm²で1時間成型後、さらに200℃で1時間のアフターキュアを実施した。得られた銅張積層板は厚さ1.6mmであった。

この銅張積層板の各性能を評価した。結果を第1表に示す。

これらの結果、本発明の芳香族脂環族シアネートエステル樹脂とエポキシ樹脂Aあるいはエポキシ樹脂Bとの組合せが誘電率、誘電正接ともに低くかつ良好なハンダ耐熱性を示すことが判る。一方従来のエポキシ樹脂を使用した場合は誘電率、誘電正接が若干上昇しまたハンダ耐熱性は不良である。また芳香族脂環族シアネートエステル樹脂のみを含浸した場合は誘電率、誘電正接は最も低くなるがハンダ耐熱性が最も不良となる。従来の芳香族シアネートエステル樹脂であるビスフェノールAトリアジン樹脂を使用するとエポキシ樹脂Aを配合してもハンダ耐熱性は向上しない。

第 1 表

	ワニス組成(除くMEK)	(重量部)	誘電率 (-)	誘電正接 (%)	ハンダ耐熱性 (秒)	評 価
実施例1	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂A オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.1	0.85	180 \leq	○
実施例2	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂A オクチル酸亜鉛	60 40 0.018	3.2	0.90	180 \leq	○
実施例3	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂B オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.1	0.88	180 \leq	○
比較例1	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 オクチル酸亜鉛	100 0.03	3.0	0.79	3	×
比較例2	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂C オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.4	0.97	25	×
比較例3	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂D オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.4	0.99	48	×
比較例4	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂E オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.5	1.03	36	×
比較例5	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂F オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.3	0.88	27	×
比較例6	芳香族脂環族シアネートエステル樹脂 エポキシ樹脂A オクチル酸亜鉛	80 20 0.024	3.1	0.84	30	×

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博

